



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

# PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 15. Mai 1956



Klasse 24a

Kurt Hofer, Neue Welt (Basel-Land, Schweiz), und Dr. Hans Martin Hemmi, Binningen (Schweiz), sind als Erfinder genannt worden

## HAUPTPATENT

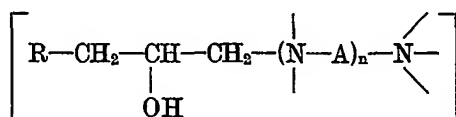
Sandoz AG., Basel (Schweiz)

Gesuch eingereicht: 7. Dezember 1951, 22 Uhr — Patent eingetragen: 31. März 1956

### Verfahren zur Herstellung beständiger Färbe- und Abziehbäder

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung beständiger Färbe- und Abziehbäder mit das Auf- oder Wiederaufziehen der Farbstoffe verzögernder Wir-

kung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man diesen Bädern eine Verbindung zusetzt, welche ein positives Ion von der Formel:

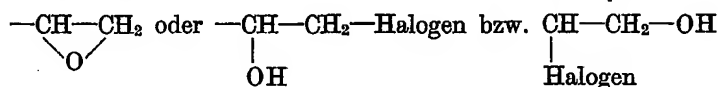


bilden kann, worin R einen mindestens 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Rest, der außer Kohlenstoffatomen nur noch die Atome des Wasserstoffes und Sauerstoffes enthält und der durch ein Sauerstoffatom mit dem restlichen Ion-Teil verbunden ist, A Alkylreste mit 2—4 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl, die größer als 0 ist, bedeuten.

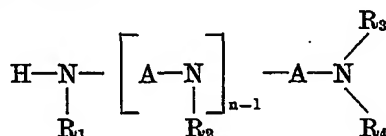
Verbindungen, welche obengenanntes Ion bilden können, sind z. B. solche, die durch Umsetzung von Verbindungen der Formel:



worin R die obengenannte Bedeutung besitzt und worin X die Gruppe:



bedeutet, mit Polyaminen der Formel:

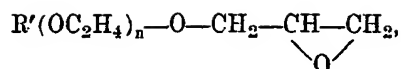


worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoffatome, Alkyl-, Aralkyl-, Oxalkyl- und Polyglykol-ätherreste, A Alkylreste mit 2—4 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl, die größer als 0 ist, bedeuten, erhältlich sind, oder solche, die aus diesen durch Alkylierung gewonnen werden.

Geeignete Verbindungen der Formel



sind z. B. Octyl-, Dodecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Octadecenyl-oxy-propenoxyde, Alkylphenoxy-propenoxyde, ferner Verbindungen der Formel:



worin n eine ganze Zahl und R' einen beliebigen, mindestens 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoffrest bedeuten bzw. die, obigen Epoxyden entsprechenden, Halogenhydrine.

Geeignete Polyamine sind z. B. Diäthylentriamin, Dipropylentriamin, Polyäthyl- und/oder Polypropylen-polyamine, Methylaminoäthylamin, 3-Isopropylamino-propylamin-1, 3,3-Dimethylaminopropylamin-1.

Die Umsetzungsprodukte können, falls sie noch alkylierbare Stickstoffatome aufweisen, durch Behandlung mit Alkylierungsmitteln wie Äthylenoxyd, Dimethyl- oder Diäthylsulfat, Chloressigsäure, Chloroxypropansulfosäure, Benzylchlorid etc. alkyliert bzw. peralkyliert (quaterniert) werden.

Die Umsetzung obiger Komponenten miteinander erfolgt zweckmäßig bei erhöhter Temperatur, z. B. zwischen 40 und 160°. Die Umsetzungsprodukte sind ölige bis zähflüssige, in Wasser sehr leicht lösliche Produkte, die in neutralen, sauren oder alkalischen Bädern zur Anwendung gelangen können. Sie eignen sich zur Herstellung beständiger Farbe- und Abziehbäder, wobei sie als solche oder in Mischung mit geeigneten Zusätzen verwendet werden können.

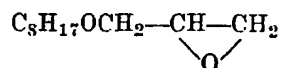
Farbe- bzw. Abziehbäder, welche Verbindungen dieser Art in Lösung oder geeigneter Dispersion enthalten, besitzen gute Egalisier-, Durchfarbe- bzw. Abziehwirkung für direkte saure, basische Chrom- und Küpenfarbstoffe.

Die Verbindungen der genannten Art werden den Farbe- und Abziehbädern in Mengen von etwa 0,02—0,1 g/Liter zugesetzt und üben darin, tel quel oder in Kombination mit andern Egalisierungsmitteln angewendet, eine Verzögerung des Aufziehens der Farbstoffe aus, wodurch egale Färbungen erzielt werden.

Nachfolgend wird die Herstellung einiger Produkte erwähnt, und hierauf deren Verwendbarkeit im Sinne der Erfindung an Beispielen erläutert. Sie werden durch Umsetzung folgender Verbindungen im angegebenen Mol-

verhältnis und in der angegebenen Reihenfolge erhalten:

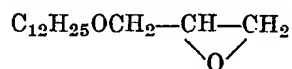
A. 1 Mol n-Octyloxypropenoxyd



wird mit 2 Mol Diäthylentriamin versetzt und bei 100—120° zur Reaktion gebracht. Hierauf wird das nicht umgesetzte Diäthylentriamin im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 8 Mol Äthylenoxyd bei 100° zur Umsetzung gebracht und anschließend bei 50—60° mit 3 Mol Dimethylsulfat behandelt. Man erhitzt noch 2 Stunden auf 80—85°, wonach alles Dimethylsulfat verbraucht ist. Man erhält eine bräunliche, zähflüssige, in Wasser leicht lösliche Masse.

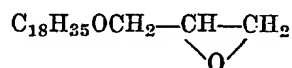
In ähnlicher Weise werden die folgenden Produkte erhalten:

B. 1 Mol n-Dodecyloxypropenoxyd



1 Mol Diäthylentriamin (nach Abdestillieren des Überschusses von 1 Mol),  
8,5 Mol Äthylenoxyd  
3 Mol Dimethylsulfat  
Bräunliche, gallertige, in Wasser leicht lösliche Masse.

C1. 1 Mol Oleyloxypropenoxyd



1 Mol Diäthylentriamin (nach Abdestillieren des Überschusses von 1 Mol)  
8,5 Mol Äthylenoxyd

C2. 1 Mol Produkt C1. + 3 Mol Dimethylsulfat

In Wasser leicht lösliches Produkt.

D. 1 Mol Isooctylphenoxypropenoxyd

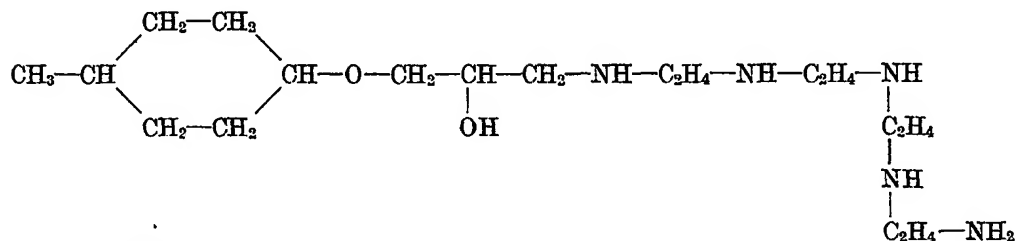
1 Mol Diäthylentriamin (nach Abdestillieren des Überschusses von 1 Mol)

7 Mol Äthylenoxyd

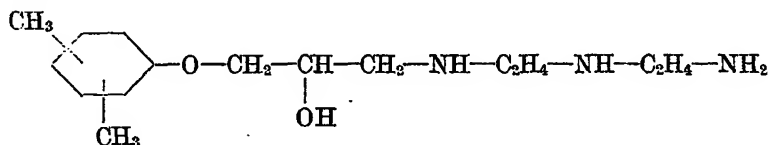
3 Mol Dimethylsulfat

	Bräunliche, in Wasser leicht lösliche, gallertige Paste.	1 Mol Diäthylentriamin (nach Abdestil- lieren des Überschusses von 1 Mol)	
		8,5 Mol Äthylenoxyd	
		1,5 Mol Benzylchlorid	50
5	F. 1 Mol Oleyloxypropenoxyd $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OCH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$	Bräunliches, dickflüssiges, leicht lösliches Öl.	
	F. 1 Mol der Verbindung		
10	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OC}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_9\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2}$		55
	1 Mol Diäthylentriamin bzw. Triäthylentetramin oder Tetraäthylenpentamin Bräunliches, dickflüssiges Öl, welches in Wasser leicht löslich ist.		
	G. 1 Mol Oleyloxypropenoxyd		60
15	1 Mol Diäthylentriamin (nach Abdestillieren des Überschusses von 1 Mol)		
	4 Mol Monochloressigsäure als 50%ige Lösung bei 40—50°		
	4 Mol Ätznatron als 38%ige, wässrige Lösung bei 60—70°		
	Helles Pulver, zur Hauptsache:		
20	$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{CH}_2-\text{COONa} & & \text{CH}_2-\text{COONa} \\ & & & &   & & / \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N} & & & & & & \\ &   & &   & & &   \\ & \text{OH} & & \text{CH}_2-\text{COONa} & & & \text{CH}_2-\text{COONa} \end{array}$		65
	H. 1 Mol Oleyloxypropenoxyd		70
25	1 Mol Äthylendiamin (nach Abdestillieren des Überschusses von 1 Mol)		
	Dickflüssiges, bräunliches Öl, zur Hauptsache:		
	$\begin{array}{c} \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$		75
30	I. 1 Mol Produkt nach H		
	5 Mol Äthylenoxyd		
	Bräunliches, viskoses, in Wasser leicht lösliches Öl.		
	K. 1 Mol Oleyloxypropenoxyd		80
	1 Mol 3-Isopropylamino-propylamin-1		
35	Bräunliches, dickflüssiges Öl, zur Hauptsache:		
	$\begin{array}{ccccccc} & & & & & & \text{CH}_3 \\ & & & & & & / \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH} & & & & & & \\ &   & & & & & \backslash \\ & \text{OH} & & & & & \text{CH}_3 \end{array}$		85
40	L. 1 Mol Produkt nach K		
	2 Mol Äthylenoxyd.		
	M. 1 Mol Oleyloxypropenoxyd		
	1 Mol 3-Dimethylamino-propylamin-1		
	Bräunliches Produkt, zur Hauptsache:		90
45	$\begin{array}{ccccccc} & & & & & & \text{CH}_3 \\ & & & & & & / \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} & & & & & & \\ &   & & & & & \backslash \\ & \text{OH} & & & & & \text{CH}_3 \end{array}$		

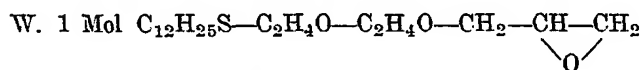
- N. 1 Mol N-Octadecenyl-oxypropenoxyd  
 1,2 Mol Diäthylentriamin  
 1 Mol Dimethylsulfat  
 1,2 Mol Ätznatron (als 30%ige Lösung)  
 4,2 Mol Äthylenoxyd  
 Braunes, dickflüssiges, in Wasser leicht lösliches Öl.
- O. 1 Mol Octadecenyl-oxypropenoxyd  
 1,2 Mol Diäthylentriamin  
 7 Mol Äthylenoxyd  
 2 Mol Epichlorhydrin  
 Braune, zähe, in Wasser leicht lösliche Paste.
- P. 2 Mol Octadecenyl-oxy-propenoxyd  
 1 Mol Tetraäthylenpentamin  
 4,5 Mol Äthylenoxyd  
 Bräunliches, wasserlösliches Öl.
- Q. 1 Mol Octadecenyl-oxypropenoxyd  
 1,2 Mol Diäthylentriamin
- R. 1 Mol Diamylphenoxypropenoxyd  
 1,5 Mol Diäthylentriamin  
 7 Mol Äthylenoxyd  
 3 Mol Dimethylsulfat  
 Wasserlösliches Produkt.
- S. 1 Mol Octadecenyl-oxypropenoxyd  
 1 Mol 3-Dimethylaminopropylamin  
 2 Mol Glycerinmonochlorhydrin  
 Wasserlösliches, braunes Öl.
- T. 1 Mol Methylcyclohexyloxypropenoxyd  
 1,2 Mol Tetraäthylenpentamin  
 Bräunliches, in Wasser leicht lösliches Öl, zur Hauptsache:



- U. 1 Mol Xylenyloxypropenoxyd  
 1,1 Mol Diäthylentriamin  
 Dickflüssiges, braunes Öl, zur Hauptsache:



- V. 1 Mol Xylenyloxypropenoxyd  
 1,1 Mol eines Polyäthylenpolyamins vom  $Kp_{12} > 206^\circ$ .



1,2 Mol Diäthylentriamin

Bräunliches, dickflüssiges, wasserlösliches Öl.

#### Beispiel 1

Zur Herstellung eines beständigen Farberubins 3GS (Schultz Farbstofftabellen, II. Erg. Bd., S. 28, 1932), 0,8 g Schwefelsäure

(96%ig), 2 g Glaubersalz, 0,05 g des nach C1 hergestellten Produktes und 0,1 g Oleylpolyglykoläther mit 20 Äthenoxygruppen im Molekül zugesetzt.

5 Mit Hilfe eines so hergestellten Färbekades kann spitzig färbende Wolle auf übliche Weise (Flottenverhältnis 1 : 50, Dauer 45 Min., Temperatur kochend) egal gefärbt werden, während ein entsprechendes Färbekad, das jedoch  
10 kein Produkt gemäß C1 enthält, die gleiche Wolle unegal färbt.

15 In einem Bad obiger Zusammensetzung kann auch schwer durchfärbbare Ware aus Wolle, wie z. B. Wollfilz, egal durchgefärbt werden.

Färbekäder mit ähnlichen Eigenschaften können erhalten werden, wenn das Produkt gemäß C1 durch die Produkte F, H, M, N,  
20 O. P, Q, T, U, V und W ersetzt wird.

### Beispiel 2

Es wird wie folgt eine Stammküpe hergestellt:

25 1 g Sandothrenrot 3B (Schultz Farbstofftabellen, II. Erg. Bd., Seite 128, 7. Aufl., 1934) wird in einer Lösung, bestehend aus 95 cm<sup>3</sup> Wasser, 1 g eines hochsulfonierten, 25%igen Sulforicimates, 3 cm<sup>3</sup> Natronlauge  
30 von 36° Bé und 2 g Natriumhydrosulfit 15 Minuten bei 80° C verküpt.

Zur Herstellung einer Küpe werden 10 cm<sup>3</sup> der so hergestellten Stammküpe zu 1 Liter einer Blindküpe gefügt, welche 15 cm<sup>3</sup> Na-  
35 tronlauge von 36° Bé, 5 g Natriumhydrosulfit, 0,025 g des nach C2 erhältlichen Produktes und 0,025 g Oleylpolyglykoläther mit 20 Äthenoxygruppen im Molekül enthält.

40 Mit der so erhaltenen Küpe kann ein entschlichtetes, abgekochtes, gut saugfähiges Baumwoll-Cretonne-Gewebe bei maximal 50° im Flottenverhältnis 1 : 40 egal gefärbt werden. Dies ist nicht der Fall, wenn die Blind-  
45 küpe das Produkt nach C2 nicht enthält.

Ebenso wirksame Küpen werden erhalten, wenn man an Stelle des Produktes nach C2 solche nach A, B, D oder E verwendet.

### Beispiel 3

Zur Herstellung einer Blindküpe werden 50 15 cm<sup>3</sup> Natronlauge 36° Bé, 5 g Natriumhydrosulfit, 0,45 g des Produktes nach C2 und 0,55 g Oleylpolyglykoläther mit 20 Äthenoxygruppen im Molekül in einem Liter Wasser  
55 gelöst.

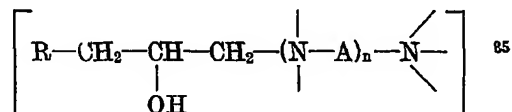
Mit einer Blindküpe dieser Art läßt sich ein mit Sandothrenviolett N4R (Schultz Farbstofftabellen, II. Erg. Bd., 7. Auflage, S. 127, 1934) unegal gefärbtes und fleckiges  
60 Stück Baumwoll-Cretonne durch 30minütiges Behandeln im Flottenverhältnis 1 : 40 bei 95 bis 100° weitgehend abziehen, was nicht der Fall ist, wenn die Blindküpe das gemäß C2 erhältliche Hilfsmittel nicht enthält.

Eine Blindküpe, zu deren Herstellung an 65 Stelle des Produktes nach C2 ein solches nach G, R oder S verwendet wird, weist ähnliche Eigenschaften auf, wie die oben beschriebene.

An Stelle des in den Beispielen 1, 2 und 3 70 erwähnten Oleylpolyglykoläthers können den Färbe- bzw. Abziehbädern ähnlich wirkende Alkyl- oder Alkylphenylpolyglykoläther zugesetzt werden.

### PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung beständiger Färbe- oder Abziehbäder mit das Auf- oder Wiederaufziehen der Farbstoffe verzögernder Wirkung, dadurch gekennzeichnet, daß man 80 Färbe- oder Abziehbädern eine Verbindung zusetzt, welche ein positives Ion von der Formel:



bilden kann, worin R einen mindestens 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Rest, der außer Kohlenstoff nur noch die Atome des Wasser- 90 stoffs und Sauerstoffs enthält, und der durch ein Sauerstoffatom mit dem restlichen Ion-Teil verbunden ist, A Alkylreste mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, n eine ganze Zahl, die größer als 0 ist, bedeuten.

Sandoz AG.